

---

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

---

## KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020020096349 A  
(43)Date of publication of application: 31.12.2002

(21)Application number: 1020010034750

(22)Date of filing: 19.06.2001

(71)Applicant:

(72)Inventor:

LG CHEM. LTD.

HWANG, IN SEOK  
JUNG, BUNG GUN  
KIM, BEOM SEOK  
NAM, DAE U  
PARK, GWANG HO  
PARK, YEONG GI  
SONG, GWANG HO  
WOO, BU GON

(51)Int. Cl.

G02F 1/1335

---

(54) POLARIZATION PLATE FOR LCD

(57) Abstract:

PURPOSE: A polarization plate for a liquid crystal display device is provided to use cyclic ethylene/non-cyclic ethylene copolymer resin film having low gas and water permeability, thereby improving the humid/temperature-resistance of the polarization plate.

CONSTITUTION: A polarization plate for a liquid crystal display device includes protecting layer attached to either front or rear surface, wherein the protecting layer is a cyclic olefin/non-cyclic olefin copolymer resin film formed by copolymerization under the existence of a metallocene catalyst.

&copy; KIPO 2003

## Legal Status

Date of request for an examination (20010619)

Notification date of refusal decision (20031021)

Final disposal of an application (rejection)

Date of final disposal of an application (20031021)

(19) 대한민국특허청 (KR)  
(12) 공개특허공보 (A)

(51) 。 Int. Cl. 7  
G02F 1/1335

(11) 공개번호 특2002 - 0096349  
(43) 공개일자 2002년12월31일

(21) 출원번호 10 - 2001 - 0034750  
(22) 출원일자 2001년06월19일

(71) 출원인 주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자 송광호  
대전광역시유성구문지동104 - 1  
남대우  
대전광역시유성구문지동104 - 1  
정봉균  
대전광역시유성구문지동104 - 1  
우부곤  
대전광역시유성구문지동104 - 1  
박광호  
대전광역시유성구문지동104 - 1  
김범석  
대전광역시유성구도룡동388 - 11엘지화학신연립203호  
황인석  
대전광역시유성구도룡동388 - 11엘지화학아파트8동208호  
박영기  
대전광역시유성구전민동엑스포아파트407동1202호

(74) 대리인 김재만  
송병옥

심사청구 : 있음

(54) 액정 디스플레이용 편광판

요약

본 발명은 액정 디스플레이용 편광판에 관한 것으로, 특히 메탈로센 촉매를 이용하여 합성한 환형에틸렌 - 비환형에틸렌 공중합 수지 필름을 편광소자의 적어도 어느 한쪽 면에 보호층으로 사용함으로써 내습열성이 우수하고 광탄성현상이 최소화된 액정 디스플레이용 편광판에 관한 것이다.

본 발명은 이를 위하여, 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 전면 또는 후면의 적어도 어느 한 면에 보호층이 부착되는 편광소자를 포함하는 LCD용 편광판에 있어서, 상기 보호층이 메탈로센 축매의 존재 하에 중합시켜 제조되는 환형 올레핀 - 비환형올레핀 공중합 수지의 필름인 액정디스플레이용 편광판을 제공한다.

본 발명에 따른 메탈로센 축매를 이용하여 제조되는 환형에틸렌 - 비환형에틸렌 공중합 수지 필름은 기체 및 수분 투과성이 낮아 편광소자의 보호용 필름으로 사용될 경우 편광판의 내습열성을 향상시킬 수 있으며, 종래의 보호층에 사용되는 TAC 필름에 비해 광탄성계수가 월등히 낮고 고온 고습 환경에서 복굴절율의 변화가 적어서 LCD 화상의 위치별 불균일 대조비 발생을 최소화시키는 효과가 있다.

색인어

보호층, 편광소자, 편광판, 메탈로센 축매, 환형올레핀, 비환형올레핀, 공중합, 액정 디스플레이

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 액정 디스플레이용 편광판에 관한 것으로, 특히 메탈로센 축매를 이용하여 합성한 환형에틸렌 - 비환형에틸렌 공중합 수지 필름을 편광소자의 적어도 어느 한쪽 면에 보호층으로 사용함으로써 내습열성이 우수하고 광탄성현상이 최소화된 액정 디스플레이용 편광판에 관한 것이다.

일반적으로 액정 디스플레이(LCD)에는 한 장 또는 두 장의 편광판이 사용되는데, 편광판과 액정셀 내의 액정이 광학적 상호작용을 일으켜 이미지를 구현하게 된다. 투과형 액정 디스플레이는 배면광을 사용하므로 냉음극관 형광램프와 반사층을 포함한 도광판, 확산 필름, 프리즘 필름 등의 백라이트 유닛을 필요로 하며, 반사형 액정 디스플레이는 반사층을 필요로 한다. 한편 이 두 가지를 결합한 반투과형 액정 디스플레이는 반투과층 및 반사층을 백라이트 유닛 위에 사용한다.

예를 들어 투과형 TN(Twisted Nematic) 액정 디스플레이에서 어느 한 장의 편광판은 배면광을 선형편광으로 만들고, 전기적으로 구동하는 TN 액정은 선형편광을 회전시키는 역할을 한다. 따라서 회전 정도에 따라 또 다른 편광판을 통한 빛의 양이 조절된다.

최근 고품위 액정표시 장치에서는 우수한 광학특성, 우수한 내구성, 우수한 점착제 신뢰성 및 우수한 부가 기능을 가진 편광판을 요구하고 있다.

종래의 상업화된 편광판의 종류는 요오드계 편광판, 염료계 편광판 및 폴리엔계 편광판 등을 들 수 있다. 이들 편광판은 배향된 이색성 물질 또는 배향된 고분자 사슬자체의 공액 구조에 의하여 비편광 상태인 백색광의 어느 한 성분은 흡수하고, 그와 직각인 다른 성분은 투과하는 방식의 흡수형 편광판이다. 비편광인 빛은 상호 직각인 두 성분의 빛의 합으로 나타낼 수 있으므로, 흡수형 편광판의 경우 50 % 이상의 빛이 흡수되어 열의 형태로 사라진다.

일반적으로 요오드계 편광판은 요오드 이온사슬(polyiodide)이 연신 배향된 폴리비닐알콜(PVA; polyvinyl alcohol) 사슬에 의하여 배향됨으로써 편광성을 나타내며, 염료계 편광판도 역시 이색성 염료가 연신 배향된 PVA 사슬에 의하여 배향됨으로써 편광성을 나타내게 된다. 한편 폴리엔계 편광판은 PVA 필름의 탈수반응 또는 PVC(polyvinyl chloride) 필름의 탈염산 반응에 의해 폴리엔을 형성시켜 편광성을 나타내게 된다.

그러나 흡수형 편광판 중 요오드계 또는 염료계 편광판 등은 편광소자가 수용성 고분자인 PVA 매트릭스를 기반으로 하고 있으므로 제조 공정 중에 가교화 처리를 하더라도 열 및 수분에 취약할 수 밖에 없으며, 그 결과 편광 성능의 저하가 발생하기 쉽다. 고온 및 고습 환경에서는 편광소자의 연신 방향으로 수축이 발생할 수 있으며, 편광소자의 연신 직각 방향으로로는 상온에서도 기계적 강도가 매우 약하다. 한편 요오드계 편광소자인 경우 요오드 이온 사슬 자체의 내열성 및 내습열성이 약한 것이 약점이다.

따라서 편광판의 치수안정성, 내습성, 내열성 등을 확보하기 위해 편광소자 양쪽에 보호층을 형성하는 것이 일반적이다.

종래의 상업화된 편광판에서는 보호층으로 주로 트리아세틸 셀룰로오스(triacetyl cellulose; 이하 TAC)를 사용한다. 즉 TAC 필름의 표면에너지를 증가시켜 친수화시킨 후 수용성 접착제를 사용하여 편광소자의 양쪽에 TAC 필름을 적층하여 편광필름을 제조한다. 일반적으로 TAC 필름이 편광필름의 보호층으로 사용되는 이유는 다음과 같다.

첫째, 광투과율이 높고, 둘째, 복굴절성이 비교적 낮고, 셋째, 표면 개질에 의한 친수화가 용이하여 편광소자와의 적층이 쉽다.

그러나 편광소자의 보호층으로의 TAC는 다음과 같은 단점을 가지고 있다.

첫째, TAC 필름은 수분 투과도가 높기 때문에 고온, 고습 하에서 편광판의 내구성을 떨어뜨린다. 둘째, TAC 필름은 기체 투과도가 높아 투과한 산소에 의해 요오드 등의 이색성 물질이 변질되기 쉽다. 셋째, TAC 필름에는 가소제가 첨가되어 있기 때문에 내열성이 떨어지며, 표면 알칼리 검화 처리 과정 중 녹아 나와 표면 찌힘 등의 외관 불량을 야기한다. 넷째, TAC 필름과 아크릴산을 함유한 접착제를 사용할 경우 아크릴산에 의해 TAC 필름이 분해하기도 한다. 다섯째, 광탄성계수가 높아 대형 크기의 LCD에 편광판을 부착하고 고온, 고습 환경에 장시간 방치하면 광탄성 효과를 나타내서 LCD 화상의 위치별 불균일 대조비(contrast ratio)를 보인다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 고려하여, 기체 및 수분 투과성이 낮아 편광판의 내습열성을 향상시킬 수 있는 필름이 편광소자의 어느 한면에 보호용 필름으로 부착되는 액정디스플레이용 편광판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 다른 목적은 종래의 보호층에 사용되는 TAC 필름에 비해 광탄성계수가 월등히 낮고 고온 고습 환경에서 복굴절율의 변화가 적어서 LCD 화상의 위치별 불균일 대조비 발생이 적은 필름이 편광소자의 어느 한면에 부착되는 액정디스플레이용 편광판을 제공하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 전면 또는 후면의 적어도 어느 한 면에 보호층이 부착되는 편광소자를 포함하는 LCD용 편광판에 있어서,

상기 보호층이 메탈로센 촉매의 존재 하에 중합시켜 제조되는 환형올레핀 - 비환형올레핀 공중합 수지의 필름인 액정디스플레이용 편광판을 제공한다.

이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명은 환형올레핀 - 비환형올레핀 공중합 수지 필름을 액정디스플레이용 편광판의 보호층으로 사용한 것이다. 이러한 환형올레핀 - 비환형올레핀 공중합 수지 필름의 장점은 다음과 같다. 첫째, 광투과율이 TAC과 동일 수준이면서도 복굴절성이 우수하다. 둘째, TAC에 비해 광탄성계수가 월등히 낮아서 고온 고습 환경에서 복굴절율의 변화가 작으므로

LCD 화상의 위치별 불균일 대조비 발생을 최소화시킨다. 셋째, TAC에 비해 수분 투과도가 월등히 낮아 고온 고습 하에서 편광판의 내구성을 향상시킨다.

#### (편광소자 종류)

본 발명의 보호층이 부착되는 편광소자는 팽윤된 PVA 필름에 요오드 또는 이색성 염료를 흡착, 배향시킨 요오드계 및 염료계 편광소자이다.

#### (편광소자의 제조 방법)

본 발명의 보호층이 부착되는 편광소자는 PVA 필름을 물 또는 봉산 수용액으로 팽윤하고, 요오드액 또는 염료액으로 염착하고, 봉산 수용액에서 연신하는 등 여러 연속공정을 사용하여 제조하였다. 하지만 편광소자의 제조 방법은 특정한 방법으로 한정되지 않는다.

예를 들어 요오드계 편광소자의 경우 PVA 필름을 연신한 후 요오드를 흡착시키는 방법, 요오드를 PVA 필름에 흡착시킨 후 연신하는 방법, 염착과 연신을 동시에 하는 방법 등을 적용할 수 있다. 염착의 경우도 두 번 이상 나누어 하는 방법, 연신의 경우도 두 개 이상의 구간별로 다른 연신비를 부여하는 방법을 적용할 수 있다.

염료계 편광판의 경우에도 PVA 필름을 연신한 후 이색성 염료를 흡착시키는 방법, 이색성 염료를 PVA 필름에 흡착시킨 후 연신하는 방법, 염착과 연신을 동시에 하는 방법 등을 적용할 수 있다. 염착의 경우도 두 번 이상 나누어 하는 방법, 연신의 경우도 두 개 이상의 구간별로 다른 연신비를 부여하는 방법을 적용할 수 있다.

#### (열가소성 환형올레핀 - 비환형올레핀 공중합 수지)

본 발명의 편광소자에 부착되는 보호층의 필름은 메탈로센 촉매를 이용해서 환형 단량체의 고리를 열지 않고 비환형 단량체와 공중합을 한 수지로부터 제조된다.

이러한 환형올레핀 - 비환형올레핀 공중합체 수지 필름의 물성은 다음과 같다. 투과도(transmittance, %)는 92 % 이상, 광탄성 계수(photoelasticity,  $\text{cm}^2/\text{kgf}$ )는  $0.04 \text{ cm}^2/\text{kgf}$  미만, 수분투과도(water permeability,  $(\text{g}\cdot\text{mm})/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ )는 23 °C에서 상대습도 85 %의 조건에서  $0.03 (\text{g}\cdot\text{mm})/(\text{m}^2\cdot\text{d})$  미만, 흡수성(water absorption, %)은 24 시간동안 23 °C에서 측정된 결과 0.01 % 미만, 굴절율(refractive index)은 1.54 이하이다. 이들 물성은 편광판 보호층으로 사용하기에 적합하다.

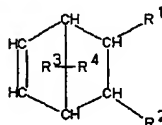
일반적으로 단일 환형올레핀은 메탈로센 화합물(예를 들면 bis - (indenyl) - zirconium dichloride)을 촉매로 사용하면 고리가 열리지 않고도 중합반응을 할 수 있다.

본 발명의 편광소자의 어느 한면에 부착되는 환형올레핀 - 비환형올레핀 공중합 수지의 필름에 있어서, 이 수지는 고분자 내에 14 mol% 이상의(바람직하게는 50 mol% 이상) 노보넨계 단량체를 함유한 것이 바람직하다.

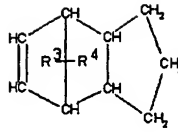
본 발명의 환형올레핀 - 비환형올레핀 공중합 수지를 제조할 때 사용될 수 있는 각각의 환형올레핀 단량체와 비환형올레핀 단량체는 하기 화학식 1 내지 8로 나타낼 수 있다.

상기 환형올레핀 단량체는 공중합될 때 하기 화학식 1 내지 7의 단량체 중에서 적어도 1 종 이상을 공중합되는 단량체의 전체 무게 기준으로 0.01 내지 99.9 중량% 포함시키도록 한다. 하기 화학식 1 내지 6으로 나타내는 단량체들은 노보넨계 단량체이고, 화학식 7로 나타내는 단량체는 에틸렌기를 기본으로 하는 환형 단량체이다.

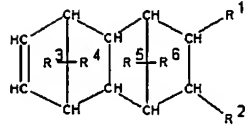
#### [화학식 1]



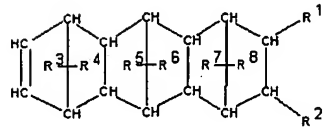
[화학식 2]



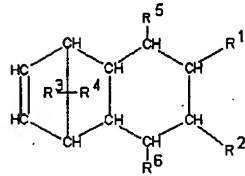
[화학식 3]



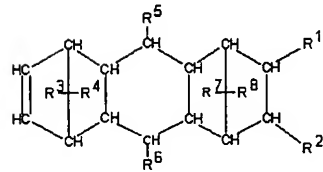
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]

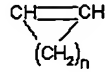


상기 화학식 1 내지 6의 식에서,

$R^1 \sim R^8$ 은 각각 독립적으로, 또는 동일 식 내에서 동시에 같을 수도 있으며,

수소원자, 탄소수 6 내지 16의 아릴(aryl), 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬이다.

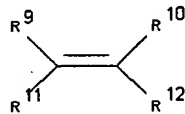
[화학식 7]



상기 화학식 7의 식에서,  $n$ 은 2 내지 10의 정수이다.

또한 1 종 이상의 비환형올레핀 단량체를 공중합되는 단량체의 전체 무게 기준으로 0.01 내지 99.9 중량% 포함시켜 중합되도록 한다. 이때 비환형 올레핀은 하기 화학식 8로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[화학식 8]



상기 화학식 8의 식에서,

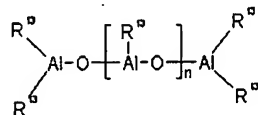
각각의  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$  과  $R^{12}$  는, 독립적으로 또는 동시에, 수소 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬이다.

상기 환형올레핀 - 비환형올레핀 공중합 수지를 제조할 때의 중합온도는 20 내지 120 °C가 바람직하고, 중합압력은 1 ~ 60 bar가 바람직하다.

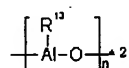
본 발명의 환형올레핀 - 비환형올레핀 공중합 수지를 제조할 때 사용되는 촉매는 메탈로센 촉매이며, 조촉매를 함께 사용될 수 있다.

상기 조촉매는 알루미늄옥산이 바람직하고, 이러한 알루미늄옥산은 하기 화학식 9로 나타내는 화합물(선형), 또는 화학식 10으로 나타내는 화합물(환형)이다.

[화학식 9]



[화학식 10]





스 - (1' - 인데닐) - 지르코늄디클로라이드 (1 - silacyclobutyl - bis - (1' - indenyl) - zirconium dichloride), rac - 디페닐실릴 - 비스 - (1 - 인데닐) - 하프늄디클로라이드 (rac - diphenylsilyl - bis - (1 - indenyl) - hafnium dichloride), rac - 페닐메틸실릴 - 비스 - (1 - 인데닐) - 하프늄디클로라이드 (rac - phenylmethylsilyl - bis - (1 - indenyl) - hafnium dichloride), rac - 디메틸실릴 - 비스 - (1 - 인데닐) - 하프늄디클로라이드 (rac - dimethylsilyl - bis - (1 - indenyl) - hafnium dichloride), rac - 디페닐실릴 - 비스 - (1 - 인데닐) - 지르코늄디클로라이드 (rac - diphenylsilyl - bis - (1 - indenyl) - zirconium dichloride), 디페닐메틸렌 - (9 - 플루오레닐) - 사이클로펜타디에닐 - 지르코늄디클로라이드 (diphenylmethylene - (9 - fluorenyl) - cyclopentadienyl - zirconium dichloride) 또는 이들 중 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

본 발명의 편광소자의 어느 한면에 부착되는 환형올레핀 - 비환형올레핀 공중합 수지는 1 종 이상의 환형올레핀 (화학식 1 내지 7)과 1 종 이상의 비환형올레핀 (화학식 8의 비환형 1 - 올레핀)를 이용해서 중합이 이루어진다. 중합반응은 통상적인 환형올레핀 용액 상에서 이루어지며, 촉매는 용매에 녹아 있는 상태이며 메탈로센은 알루미늄산과 혼합해서 미리 활성화시킨다. 미리 활성화시키는 목적은 중합반응기에 촉매와 조촉매를 투입하기 전에 메탈로센과 알루미늄산 용액을 접촉시켜서 촉매활성을 높이기 위해서이다. 촉매를 미리 활성화 시키는 시간은 15 내지 60 분이 바람직하다.

중합반응이 끝난 후에 공중합체를 분리하는 방법은 우선 물과 함께 여과제를 투입하여 중합 반응물에 남아있는 촉매와 조촉매를 침전시킨 후, 여과를 통하여 제거하고, 반응제 (anti - solvent)에 투입하여 고분자를 상분리 시킨 후, 여과를 통해서 고체상의 고분자를 걸러내는 방법, 순간 분리 (flash separation)와 박막 증발기 (thin film evaporator)를 이용해서 용매와 미반응 단량체를 회수하면서 고체상의 고분자를 얻는 방법을 사용할 수 있다.

단일환 (monocyclic) 올레핀인 화학식 7의 화합물은 아릴 (aryl) 또는 알킬 (alkyl) 라디칼 (radical)로 치환할 수 있다. 단일환 (monocyclic) 올레핀으로는 사이클로펜텐이 좋지만 사이클로헥센, 인덴, 또는 사이클로옥텐을 사용하여 중합할 수도 있다.

본 발명에 사용되는 공중합체 수지는 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 다중환 (polycyclic) 올레핀과 화학식 8의 비환형 올레핀의 공중합체가 바람직하다. 특히 노보넨과 테트라사이클로도데센을 포함하는 다중환 (polycyclic) 올레핀을 탄소수 1 내지 6의 알킬 (alkyl)로 치환한 유도체를 사용해도 좋으며, 이를 에틸렌과 공중합하는 것이 바람직하다.

중합과정에서 단량체의 종류에 따라서 다중환 (polycyclic)의 바이 - 코폴리머 (bi - copolymer), 터셔리 - 코폴리머 (ter - copolymer), 및 다중 - 코폴리머 (multi - copolymer)를 얻을 수 있다.

상기에서 설명한 바와 같이 전이 금속화합물 (촉매 및 조촉매)을 미리 활성화시키는 것은 일반적으로 용액 내에서 시킨다. 용액상태의 알루미늄산의 농도는 일반적으로 1 중량% 에서 포화농도까지이다. 메탈로센도 같은 농도로 사용할 수 있지만 알루미늄산 1 mol당  $10^{-4}$  내지  $10^{-2}$  mol을 사용하는 것이 좋다. 바람직한 미리 활성화시키는 시간은 15 내지 60분이며, 이때의 온도는 15 내지 70 °C 이다.

또한 메탈로센 화합물은 일반적으로 전이금속기준으로 반응기 부피 1 ℓ 당  $10^{-4}$  내지  $10^{-6}$  mol을 사용하는 것이 바람직하다. 알루미늄산은 알루미늄 (Al) 기준으로 반응부피 1 ℓ 당 1 내지  $10^{-4}$  mol을 사용하는 것이 바람직하다.

상기 단량체들의 결합 비율 (incorporation ratio)은 반응온도, 반응압력, 촉매 농도, 조촉매 농도 등의 여러 중합조건에 따라 달라지게 된다. 상기 환형 단량체의 결합 비율은 10 내지 80 mol% 가 바람직하다.

이와 같이 제조되는 환형올레핀 - 비환형올레핀 공중합체의 평균 분자량은 수소화반응 정도, 촉매농도변화, 온도변화에 따라서 달라지게 된다. 분자량 측정은 GPC (Gel Permeation Chromatography)를 이용해서 측정한다 (1,2,4 - trichlorobenzene, 135 °C, 폴리스티렌 기준물질 사용).

일반적으로 이러한 공중합체의 분산도  $M_w/M_n$ 는 2.0 내지 3.5이다. 공중합체의  $T_g$  (Glass Transition Temperature)는 80 내지 190 °C이다.

## (필름의 성형 : 용액 유연법, 용융 성형법)

본 발명에 사용되는 환형에틸렌 - 비환형에틸렌 공중합 수지는 용액 유연법이나 용융 성형법 등을 이용하여 필름으로 성형할 수 있다. 일반적으로 용액 유연법을 이용하는 것이 광학적으로 더욱 우수한 물성의 필름을 얻을 수 있어 바람직하나, 노보넨계 단량체 - 에틸렌 공중합 수지가 TAC에 비해 광탄성 계수가 작은 수지이기 때문에 용융 성형법으로도 충분히 작은 복굴절율의 필름을 얻을 수 있다.

용액 유연법은 환형에틸렌 - 비환형에틸렌 공중합 수지를 용매에 용해 또는 분산시켜 적당한 농도의 용액을 제조하고, 이를 평판이나 롤 등의 캐리어(금속 드럼, 스틸 벨트, 테플론 벨트, 또는 PET 필름 등) 위에 도포하고 건조한 후, 캐리어로부터 박리시키는 방법으로 필름을 성형한다.

환형에틸렌 - 비환형에틸렌 수지의 용해에 사용되는 용매로는 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 화합물이 가장 바람직하나, 경우에 따라서는 초산 부틸, 테트라하이드로퓨란, 케톤 등의 용매나 이들 중 2 종 이상을 혼합한 혼합 용매를 사용하는 것도 가능하다.

용액 중의 수지 농도는 10 내지 50 중량%의 범위 내에서 얻고자 하는 필름의 두께에 따라 조절할 수 있다. 수지의 농도가 너무 낮을 경우에는 원하는 두께의 필름을 얻기가 힘들고, 수지의 농도가 너무 높을 경우에는 제막성이 나빠지고 필름의 외관이 불량하게 되는 문제가 있다.

수지 용액의 도포는 T - 다이, 닥터 나이프, 메이어 바, 롤 코트, 다이 코트 등의 다양한 방법을 적용할 수 있다.

용매의 건조는 잔류 용매의 농도가 2 내지 4 중량% 이하가 될 때까지 건조하는 것이 바람직하다. 용매의 잔류 농도가 높을 경우에는 고온 환경에서 잔류 용매의 증발로 인해 필름이 변형되는 등 필름의 내열성이 불량해질 우려가 있다. 용매의 건조는 일반적으로 2 단계 이상의 건조 과정을 거친다. 먼저 평판이나 롤 위의 필름을 20 내지 90 °C의 온도로 1 차 건조하여 잔류 용매 농도를 7 내지 12 중량% 이하까지 낮추고, 이 필름을 평판이나 롤로부터 박리한 후 실온에서 수지의 유리 전이 온도( $T_g$ )까지 승온시켜 잔류 용매 농도가 2 내지 4 중량% 이하가 될 때까지 2 차 건조한다. 이때 건조 온도가 너무 높을 경우에는 건조 시 용매의 휘발로 인해 시트가 발포되는 문제가 있다.

용융 성형법은 T - 다이법이나 인플레이션법 등의 압출 성형법, 캘린더법, 열프레스법, 사출 성형법 등을 사용할 수 있다. 이 중에서 T - 다이를 사용한 용융 압출법을 이용하여 노보넨계 단량체 - 에틸렌 공중합 수지 필름을 성형하는 것이 가장 바람직하다.

본 발명에서 제조되는 환형에틸렌 - 비환형에틸렌 공중합 수지 필름을 보호층으로 사용하기 위해서는 20 내지 200  $\mu\text{m}$ 의 두께 범위 내에서 기계적 강도, 투명성, 복굴절성 등 가장 바람직한 물성을 얻을 수 있다. 필름의 두께가 얇을 경우에는 강도가 지나치게 약해지는 반면, 필름의 두께가 두꺼울 경우에는 낮은 투명성, 높은 복굴절성, 외관 불량 등으로 인해 광학 용도로의 사용이 불가능하다. 또한 용액 유연법의 경우에는 필름의 두께가 두꺼워 용매의 건조가 곤란해지는 문제점도 있다. 일반적으로 TAC 필름의 경우에는 충분한 강도와 내습성을 얻기 위해 최소한 50 내지 80  $\mu\text{m}$  이상의 두께로 사용한다. 이에 반하여 환형에틸렌 - 비환형에틸렌 공중합 수지 필름은 30 내지 50  $\mu\text{m}$  정도의 두께로도 TAC와 유사한 강도 및 내습성을 얻을 수 있었다.

## (액정 디스플레이용 편광판)

본 발명의 액정 디스플레이용 편광판은 편광소자의 적어도 한쪽 면에 환형에틸렌 - 비환형에틸렌 공중합 수지 필름을 보호층으로 붙인 것이다. 일반적으로는 편광판의 제조공정이나 장기 사용 중 발생할 수 있는 외관, 치수변화 및 물성 변화를 막기 위해 보호층을 양면에 설치하는 것이 바람직하다. 편광판의 한쪽 면에만 보호층을 설치하는 경우에는 액정 디스플레이의 주위 습도로부터 편광소자를 보호하기 위하여 편광소자 외측에 보호층을 설치하며, 내측은 점착제를 이용하여 액정 디스플레이 유리에 부착할 수 있다.

또한 편광소자의 한쪽 면은 상기 환형에틸렌 - 비환형에틸렌 공중합 수지 필름으로 하되 다른 쪽 면은 다른 재질의 필름으로 보호층을 형성하는 것도 가능하다. 이때 다른 쪽 보호층은 종래의 TAC 필름이거나, 복굴절성이 큰 투명 필름일 수 있다. 다른 쪽 보호층으로 복굴절성이 큰 투명수지 필름을 사용한 경우 이 층이 액정 디스플레이의 외측으로 향하도록 한다. 다른 쪽의 보호층으로 종래의 TAC 필름을 함께 사용할 경우, 광탄성효과 감소 또는 내습성 향상 등의 사용 목적에 따라 이층이 액정 디스플레이의 내측 또는 외측 중 어느 한쪽으로 향하도록 한다.

편광소자와 환형에틸렌 - 비환형에틸렌 공중합 수지 필름의 적층은 접착제를 이용한 접착 방식을 사용한다. 여기서 접착제라 하면 계면에서의 접착력이 매우 커서 접착제 양쪽 필름 중 어느 한쪽의 파괴 없이는 박리가 되지 않는 정도의 접착력을 가지고 있는 것을 의미한다.

바람직한 접착제로는 폴리우레탄의 접착에 사용되는 접착제라면 노보넨계 단량체 - 에틸렌 공중합 수지 필름의 접착에 이용할 수 있다. 폴리우레탄계 수지 용액과 폴리이소시아네이트 수지 용액을 혼합한 드라이 라미네이트용 접착제, 스티렌 부타디엔 고무계 접착제, 에폭시계 2액 경화형 접착제 등을 예로 들 수 있다. 특히 접착제로서 점도가 낮고, 저장안정성이 우수하고, 투명한 것이 바람직하다. 또한 핫멜트(hot melt) 접착제를 노보넨계 단량체 - 에틸렌 공중합 수지 필름에 코팅한 필름을 편광소자와 가열 압착물을 사용하여 적층할 수도 있다. 핫멜트 접착제의 녹는점은 90 ℃ 이상이 바람직하다.

접착력을 향상시키기 위하여 환형에틸렌 - 비환형에틸렌 공중합 수지 필름의 표면에 접착제에 맞는 프라이머층을 코팅하거나, 코로나 처리, 플라즈마 처리, 이온빔 처리 등을 사용하여 노보넨계 단량체 - 에틸렌 공중합 수지 필름 계면의 접착력을 향상시킬 수도 있다.

또한 충분한 접착력을 발휘할 수 있다면 접착제도 적용 가능하다. 접착제는 적층 후 열 또는 UV에 의하여 충분한 경화가 일어나 기계적 강도가 접착제 수준으로 향상되는 것이 바람직하며, 계면 접착력도 매우 커서 접착제 양쪽 필름 중 어느 한쪽의 파괴 없이는 박리가 되지 않는 정도의 접착력을 가지고 있는 것이 바람직하다. 이러한 접착제는 광학 투명성이 뛰어난 천연 고무, 합성고무 또는 엘라스토머, 염화비닐 - 초산비닐 공중합체, 폴리비닐 알킬 에테르, 폴리아크릴레이트, 변성 폴리우레탄 수지계 접착제 등과 여기에 이소시아네이트 등의 경화제를 첨가한 경화형 접착제를 예로 들 수 있다.

이하의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

#### [실시예]

##### 제조예 1

(매탈로센 촉매를 이용한 노보넨계 단량체 - 에틸렌 공중합 수지의 합성)

깨끗하고 완전 건조된 500 ml 회분식 반응기를 아르곤 분위기로 준비한 후에 톨루엔에 녹인 노보넨 용액(80 중량%) 600 ml을 투입하고 반응기 온도를 70 ℃까지 상승시켰다.

이렇게 준비된 반응기에 촉매로 이소프로필렌 - (9 - 플루오레닐) - 시클로펜타디에닐 - 지르코늄 디클로라이드(isopropylene - (9 - fluorenyl) - cyclo pentadienyl - zirconium dichloride)와 조촉매로 알루미녹산(MMAO)을 투입한 후에 에틸렌 압력을 70 psi로 유지시키면서 20 분간 중합을 실시하였다.

얻어지는 고분자 용액은 용액 내에 잔존하는 금속화합물 제거하였고, 이를 극성용매에 투입하여 고분자를 상분리시켰다. 고체상의 고분자를 여과를 통해서 걸러낸 후, 감압, 및 80 ℃의 온도 조건에서 15 시간 동안 건조시켜서 노보넨계 단량체 - 에틸렌 공중합 수지를 얻었다.

#### 실시에 1

##### (편광판 제조)

상기 제조예 1에서 제조된 노보넨계 단량체 - 에틸렌 공중합 수지로부터 제조한 50  $\mu\text{m}$  두께의 필름을 사전에 코로나 처리한 후, 이를 요오드를 흡착 연신한 PVA 편광소자의 양면에 보호필름으로 스티렌 - 부타디엔 고무계 접착제를 이용하여 적층하고, 그 한쪽 면에 두께 약 25 m의 아크릴계 점착제를 코팅하여 편광판을 제조하였다.

이 편광판을 두께 1.2 mm의 유리 기판에 적층하여 내구성 평가용 시료를 제조하였다. 이 시료의 초기 광투과율은 43.5 %, 편광도는 99.90 % 이었다.

이 시료를 60 ℃, 90 %의 상대 습도로 500 시간동안 처리한 결과, 편광판의 층간 박리가 0.1 mm, 광투과율 증가가 0.3 %, 편광도 감소가 0.05 %이었다.

이 시료는 위의 고온, 고습 환경에서 복굴절율의 변화가 작아 편광판 직교상태로 관찰시 시료 위치별 불균일 대조비 발생이 적었다.

#### 비교예 1

상기 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 편광소자의 양면에 NaOH 용액으로 표면 검화 처리된 두께 80  $\mu\text{m}$ 의 TAC 보호필름을 수용성 PVA 접착제 (5 중량% 수용액)를 사용하여 적층하고, 그 한쪽 면에 두께 약 25  $\mu\text{m}$ 의 아크릴계 점착제를 코팅하여 편광판을 제조하였다. 이 편광판을 두께 1.2 mm의 유리 기판에 적층하여 내구성 평가용 시료를 제조하였다. 이 시료의 초기 광투과율은 43.3 %, 편광도는 99.92 %이었다.

이 시료를 60 ℃, 90 %의 상대 습도로 500 시간동안 처리한 결과, 편광판의 층간 박리가 0.2 mm, 광투과율 증가가 0.5 %, 편광도 감소가 0.10 %이었다.

이 시료는 위의 고온, 고습 환경에서 복굴절율의 변화가 커서 편광판 직교상태로 관찰시 시료 위치별 불균일 대조비가 발생하였다.

#### 발명의 효과

이상에서 살펴본 바와 같이 본 발명에 따른 메탈로센 촉매를 이용하여 제조되는 환형에틸렌 - 비환형에틸렌 공중합 수지 필름은 기체 및 수분 투과성이 낮아 편광소자의 보호용 필름으로 사용될 경우 편광판의 내습열성을 향상시킬 수 있으며, 종래의 보호층에 사용되는 TAC 필름에 비해 광탄성계수가 월등히 낮고 고온 고습 환경에서 복굴절율의 변화가 적어서 LCD 화상의 위치별 불균일 대조비 발생을 최소화시키는 효과가 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1.

전면 또는 후면의 적어도 어느 한 면에 보호층이 부착되는 편광소자를 포함하는 LCD용 편광판에 있어서,

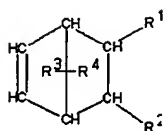
상기 보호층이 메탈로센 촉매의 존재 하에 중합시켜 제조되는 환형올레핀 - 비환형올레핀 공중합 수지의 필름인 액정디스플레이용 편광판.

청구항 2.

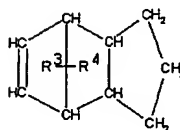
제 1 항에 있어서,

상기 환형올레핀이 하기 화학식 1 내지 화학식 7로 표시되는 단량체의 군으로부터 1 종 이상 선택되는 액정디스플레이용 편광판:

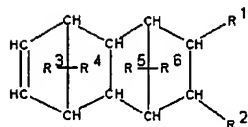
[화학식 1]



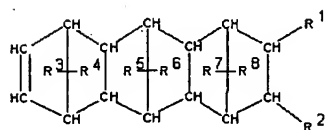
[화학식 2]



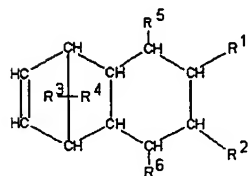
[화학식 3]



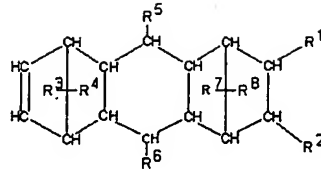
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]

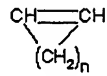


상기 화학식 1 내지 6의 식에서,

R<sup>1</sup> ~ R<sup>8</sup>은 각각 독립적으로, 또는 동일 식 내에서 동시에 같을 수도 있으며,

수소원자, 탄소수 6 내지 16의 아릴(aryl), 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬이며,

[화학식 7]



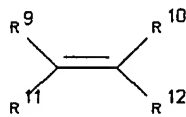
상기 화학식 7의 식에서, n은 2 내지 10의 정수이다.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 비환형올레핀이 하기 화학식 8로 표시되는 단량체의 군으로부터 1 종 이상 선택되는 액정디스플레이용 편광판:

[화학식 8]



상기 화학식 8의 식에서,

각각의 R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> 과 R<sup>12</sup> 는, 독립적으로 또는 동시에, 수소 또는 탄소수 1 내지 8의 알킬이다.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 공중합체는 환형올레핀과 비환형올레핀의 중량비가 0.01 내지 99.9 : 99.9 : 0.01인 액정디스플레이용 편광판.

## 청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 환형올레핀 - 비환형올레핀 공중합체는 분산도(Mw/Mn)가 2.0 내지 3.5이고, 유리전이온도(Tg)가 80 내지 190 ℃인 액정디스플레이용 편광판.

## 청구항 6.

제 1 항에 있어서,

상기 환형올레핀 - 비환형올레핀 공중합체 수지 필름은 투과도(transmittance, %)가 92 % 이상이고, 광탄성 계수(photoelasticity,  $\text{cm}^2/\text{kgf}$ )가  $0.04 \text{ cm}^2/\text{kgf}$  미만이고, 수분투과도(water permeability,  $(\text{g}\cdot\text{mm})/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ )가 23 ℃에서 상대습도 85 %의 조건에서  $0.03(\text{g}\cdot\text{mm})/(\text{m}^2\cdot\text{d})$  미만이고, 흡수성(water absorption, %)이 24 시간동안 23 ℃에서 측정된 결과 0.01 % 미만이고, 및 굴절율(refractive index)이 1.54 이하인 액정디스플레이용 편광판.

## 청구항 7.

제 1 항에 있어서,

상기 환형올레핀 - 비환형올레핀 공중합체 수지 필름은 두께가 20 내지 200  $\mu\text{m}$ 인 액정디스플레이용 편광판.

## 청구항 8.

제 1 항에 있어서,

상기 편광소자와 환형올레핀 - 비환형올레핀 공중합체 수지 필름은 접착제가 개재되어 부착되는 액정디스플레이용 편광판.

## 청구항 9.

제 8 항에 있어서,

상기 접착제가 폴리우레탄계 수지 용액과 폴리이소시아네이트 수지 용액의 혼합 드라이 라미네이트용 접착제, 스티렌-부타디엔 고무계 접착제, 에폭시계 2액 경화형 접착제, 및 핫멜트 접착제로 이루어진 군으로부터 선택되는 액정디스플레이용 편광판.

## 청구항 10.

제 1 항에 있어서,

상기 편광소자와 환형올레핀 - 비환형올레핀 공중합체 수지 필름은 접착제가 개재되어 부착되는 액정디스플레이용 편광판.

## 청구항 11.

제 10 항에 있어서,

상기 접착제가 천연고무, 합성고무, 엘라스토머, 염화비닐 - 초산비닐 공중합체, 폴리비닐알킬에테르, 폴리아크릴레이트, 및 변성폴리올레핀 수지계로 이루어진 군으로부터 선택되는 재질의 접착제인 액정디스플레이용 편광판.